

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- 6. BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008563229 **Image available**

WPI Acc No: 1991-067264/199110

XRAM Acc No: C91-028434

XRPX Acc No: N91-052039

**Spherical toner particles - with adhered surface layer of charge
controlling dye**

Patent Assignee: MITA IND CO LTD (MTAI); MITA IND CO LTD (MTAI)

Inventor: OTA H

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 415727	A	19910306	EP 90309421	A	19900829	199110 B
JP 3084558	A	19910410	JP 89222071	A	19890829	199121
CA 2024161	A	19910301				199131
US 5240803	A	19930831	US 90573771	A	19900828	199336
			US 92851250	A	19920313	
EP 415727	B1	19941228	EP 90309421	A	19900829	199505
DE 69015515	E	19950209	DE 615515	A	19900829	199511
			EP 90309421	A	19900829	
JP 2658006	B2	19970930	JP 89222071	A	19890829	199744

Priority Applications (No Type Date): JP 89222071 A 19890829
Cited Patents: 4.Jnl.Ref; A3...9117; EP 253289; JP 61035457; JP 63210850;
JP 63293554; JP 64002063; NoSR.Pub; US 4613559

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 415727	A				
Designated States (Regional): DE FR GB NL					
US 5240803	A	9		G03G-009/08	Cont of application US 90573771
EP 415727	B1 E	15		G03G-009/08	
Designated States (Regional): DE FR GB NL					
DE 69015515	E			G03G-009/08	Based on patent EP 415727
JP 2658006	B2	9		G03G-009/097	Previous Publ. patent JP 3084558

Abstract (Basic): EP 415727 A

A new electrostatic toner comprises a bonder, and dispersed therein, at least a colourant and a charge-controlling dye (I), and consists of spherical particles of circularity (as defined by formula (1) of 0.95-1.00 and having a surface dye concn. of 1×10 power (-3) to 4×10 power (-3) g/g. Pref. the dye adheres uniformly to the surface of the particles.

Prepn. of the toner particles comprises forming the particles then immersing them in an organic solvent which disperses or dissolves the charge controlling dye (I) but not the binder thereby adhering (I) to the particle surfaces while washing excess (I) away.

In formula (1), r_L = long radius of toner particles and r_S = short radius of toner particles.

ADVANTAGE - The toner gives good images and has stable frictional charging characteristics. Frictional charging members, e.g. carrier particles or stirring members are not contaminated with toner. (13pp Dwg.No 0/0)

Abstract (Equivalent): EP 415727 B

A toner for developing statically charged images, which comprises a binder resin and, dispersed therein, at least a colorant and a charge-controlling dye, wherein the toner consists of spherical particles having a circularity, defined by the following formula (1), of from 0.95 to 1; Circularity (D)=square root of $r_L r_S / r_L$ (1) wherein r_L represents the long radius of the toner particles and r_S represents the short radius of the toner particles, and the surface dye

concentration is from 1×10^{-3} to 4×10^{-3} g/g.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5240803 A

Toner for developing electrostatic latent images consists of binder resin in which a colourant and a charge-control dye are dispersed. The toner is formed as spherical particles with circularity $D = ((\sqrt{r_L \cdot r_S})/r_L)$, where r_L and r_S are the long and short radii of the particles. Surface dye, the dye remaining after treating the particles in an organic solvent for the dye, has a concn. of $(1-4) \times 10^{-3}$ g/g.

The dye pref. adheres uniformly to the particle surfaces, and may be a metal-contg. complex salt, partic. a metal complex salt of salicylic acid, alkylsalicylic acid or an azo dye. The binder is e.g. vinyl aromatic, acrylic, vinyl ester, vinyl ether, diolefin or mono-olefin polymer and the particles may be mixed with silica, alumina or fine particles of polystyrene or polymethylmethacrylate to form a toner compsn.

ADVANTAGE - Allows stable friction chargeability characteristics to be maintained over a long period with no contamination of a charging member.

Dwg.0/0

Title Terms: SPHERE; TONER; PARTICLE; ADHERE; SURFACE; LAYER; CHARGE; CONTROL; DYE

Derwent Class: A89; E21; E24; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/097

International Patent Class (Additional): G03G-009/087

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E10-C03; E21-C; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0231 2482 2499 2541 2575 2651 2652 2806 2808 0008 0037
0204 0206 0224 0042 0060 0307 0503 0566 1124 2020 2024 2066 2083 2106
2123 2276 2279 2382 2386 2394 0306 0488

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 031 034 04- 055 056 06- 074 075 077 081 09- 128 145 15- 18- 228
231 264 265 28& 318 324 327 347 393 402 405 408 409 417 44& 466 472
473 532 537 546 575 592 593 594 609 658 659 679 691 725

002 014 034 04- 055 056 074 081 27& 393 466 472 532 537 575 592 593 594
609 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A220 A382 A424 A425 A426 A427 A428 A758 A960 G011 G014 G015 G020
G021 G031 G032 G038 G060 G100 G221 G730 H401 H441 J0 J011 J1 J131
J151 J171 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M280 M281 M283 M320 M411
M510 M520 M530 M531 M540 M620 M630 M782 M903 M904 Q342 Q346 R023
9110-B4901-M 03619

Chemical Fragment Codes (M4):

02 A313 A424 A426 A427 A428 A429 A960 C710 K0 K5 K534 M411 M417 M782
M903 M904 Q342 Q346 R023 W002 W030 W111 W120 W130 W334 9110-B4902-M
03619

Ring Index Numbers: 03619

Derwent Registry Numbers: 1757-U; 5027-U; 5325-U

Generic Compound Numbers: 9110-B4901-M; 9110-B4902-M

⑫ 公開特許公報(A) 平3-84558

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月10日

G 03 G 9/09
9/0877144-2H G 03 G 9/08 361
381

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全11頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-222071

⑰ 出 願 平1(1989)8月29日

⑱ 発 明 者 太 田 英 樹 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑲ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

明細書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 結着樹脂中に少なくとも着色剤と電荷制御用染料が分散した静電荷像現像用トナーにおいて、下記式で表される真円度が0.95乃至1.0の球状粒子であり、表面染料濃度が 1.0×10^{-3} 乃至 4×10^{-3} g/gであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

$$\text{真円度}(D) = \frac{\sqrt{r_1 \cdot r_2}}{r_1} \dots (1)$$

式中、 r_1 はトナー粒子の長径を表し、

r_2 はトナー粒子の短径を表す。

(2) 前記染料が粒子表面で薄層状態に均一に付着していることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

(3) 前記球状粒子の体積基準のメジアン径が5乃至11 μ mで、粒子径の分散度をあらわす $D_{0.5}/D_{0.9}$ が1.2乃至1.6であることを特徴とする

る請求項1乃至2記載の静電荷像現像用トナー。

(4) 前記球状粒子が懸濁重合法によって直接的に製造された重合体粒子であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の静電荷像現像用トナー。

(5) 結着樹脂中に少なくとも着色剤と電荷制御用染料が分散した下記式で表される真円度が0.95乃至1.0の球状粒子を得た後、電荷制御用染料は溶解乃至分散するが樹脂成分は溶解しない有機溶剤中に前記球状粒子を浸漬し、粒子表面に存在する電荷制御用染料の不要分を洗い落としながら粒子表面全域に電荷制御用染料を均一付着させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

$$\text{真円度}(D) = \frac{\sqrt{r_1 \cdot r_2}}{r_1} \dots (1)$$

式中、 r_1 はトナー粒子の長径を表し、

r_2 はトナー粒子の短径を表す。

(6) 最終的な粒子表面の染料濃度を 1.0×10^{-3} 乃至 4×10^{-3} g/gに調整することを特徴とする請求項5に記載の静電荷像現像用トナー

の製造方法。

(7) 前記円筒面を有する球状粒子が、少なくとも重合性単合体と着色剤及び重合性単合体に対して0.1重量%以上の電荷制御用染料とからなる重合性組成物を水相に懸濁した後に重合反応を行って得られた体積基準のメジアン径が5乃至11 μ mの範囲にあり、粒子径の分散度をあらわす D_{90}/D_{10} が1.2乃至1.6の範囲にある重合体粒子であることを特徴とする請求項5乃至6に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真法等に使用される静電荷現像用トナーに関し、より詳細にはキャリア等の摩擦帯電部材表面を汚染することなく、安定した摩擦帯電特性が得られる高寿命な静電荷現像用トナーに関する。

(従来技術)

電子写真法等の分野で使用される静電荷現像用トナーは、一般に樹脂結晶中に着色剤、電荷制

御用染料が分散した5乃至20 μ mの球形樹脂粒子からなっており、樹脂結晶としては所望の流動性と摩擦性を付与した樹脂、例えばスチレン系樹脂等が使用され、着色剤としてはカーボンブラックや他の有機系または無機系の着色剤が使用され、電荷制御用染料としてはニグロシン、モノアゾ染料、サリチル酸やナフトエ酸の金属塩等が使用される。この静電荷現像用トナーの最も代表的な製造法は、前述した樹脂結晶と着色剤及び電荷制御用染料とを溶解混練し、この混練組成物を分散して一定の粒度範囲に揃える工程からなる所謂粉砕法によって製造される。しかしながら、この粉砕・分級により得られたトナーの収率は極めて低く、また、装置自体も多大な設備を必要として、トナーの製造コストを極めて高いものになっている。更に、この粉砕法によって得られるトナーは粒子の形状が不規則であるために、トナーの流動性が極めて低く、ブロッキングを発生し易いという欠点も認められている。

そこで、粉砕法によって得られる不定形トナー

の欠点を改善するために、球状のトナー粒子を製造して流動性、摩擦帯電性を良好にする試みもなされている。この球状トナーは結着樹脂、着色剤、電荷制御用染料等をトルエン等の有機溶剤に溶解乃至分散させ、この樹脂溶液を噴霧乾燥してトナーを得るスプレードライ法や定着樹脂を形成する重合性単合体、着色剤、電荷制御用染料等からなる重合性組成物を、水性分散液中に懸濁して重合反応を行い直接的にトナーを製造する懸濁重合法によって得ることができる。この球状トナーは不定形トナーに比べて前述したように流動性に優れており、現像器内での攪拌性や搬送性が良好となる。また、球状トナーはトナー同志や磁性キャリア(二成分現像剤として使用する場合)等の摩擦帯電部材との接触面積が大きくなって粒子同志の摩擦が有効に行われ、流動性が良好であることにも関連して摩擦帯電を均一且つ効率的に行うことができる。

しかしながら、本発明者らが検討を怠めたところ以下の問題点が認められた。つまり、あるレベ

ルまで球状化されたトナーは粒子表面での接触摩擦する有効面積が広く、また、トナー粒子の運動性が活発になることから摩擦帯電効率に優れ帯電立ち上がり特性は良好となる。しかしながら、粒子表面に存在する電荷制御用染料が鋭い摩擦脱着によって脱落し、キャリア粒子等の摩擦帯電部材表面を汚染して次第に摩擦帯電特性を不安定にしてしまい、複写作業を継続していくと百位カブリや百位感度の低下を発生するというものである。

本発明は上記点に鑑みてなされたものであり、その目的は、キャリア粒子等の摩擦帯電部材や現像器内の攪拌部材を汚染することなく、長期にわたって安定した摩擦帯電特性が得られる球状トナーとその製造方法を提供することにある。

更に、本発明の他の目的は解像度が高く高感度で、カブリのない鮮明百位が長期間安定して得られるトナーとその製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、結着樹脂中に少なくとも着色剤と電荷制御用染料が分散した静電荷現像用ト

ナーにおいて、下記式で表される真円度が0.95乃至1の球状粒子であり、表面染料濃度が 1×10^{-3} 乃至 $4 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ であることを特徴とする静電荷復現用トナーが提供される。

$$\text{真円度 (D)} = \frac{\sqrt{r_1 \cdot r_2}}{r_1} \dots (1)$$

式中、 r_1 はトナー粒子の長径を表し、

r_2 はトナー粒子の短径を表す。

本発明においては、前記染料が粒子表面で疎層状態に均一付着していることが好ましい。

更に、本発明においては、前記球状粒子の体積基準のメジアン径が5乃至11 μm で、粒子径の分散度をあらわす $D_{0.9}/D_{0.1}$ が1.2乃至1.6であることが好ましい。

更に、本発明においては、前記球状粒子が懸濁重合法によって直接的に製造された重合体粒子であることが好ましい。

更に、本発明によれば、結着樹脂中に少なくとも着色剤と電荷制御用染料が分散した下記式で表

される真円度が0.95乃至1の球状粒子を得た後、電荷制御用染料は溶解乃至分散する樹脂成分は溶解しない有機溶剤中に該球粒子を浸漬し、粒子表面に存在する電荷制御用染料の不要分を洗い落としながら粒子表面全域に電荷制御用染料を均一付着させることを特徴とする静電荷復現用トナーの製造方法が提供される。

$$\text{真円度 (D)} = \frac{\sqrt{r_1 \cdot r_2}}{r_1} \dots (1)$$

式中、 r_1 はトナー粒子の長径を表し、

r_2 はトナー粒子の短径を表す。

本発明においては、最終的な粒子表面の染料濃度を 1×10^{-3} 乃至 $4 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ に調整することが好ましい。

更に、本発明においては、前記真円度を有する球状粒子が、少なくとも重合性単量体と着色剤及び重合性単量体に対して0.1重量%以上の電荷制御用染料とからなる重合性組成物を水相に懸濁した後に重合反応を行って得られた体積基準のメジアン径が5乃至11 μm の範囲にあり、粒子径

の分散度をあらわす $D_{0.9}/D_{0.1}$ が1.2乃至1.6の範囲にある重合体粒子であることが好ましい。
(作用)

本発明は、トナー粒子を略真球状にするとともに、トナーの粒子表面の染料濃度を特定の範囲に調整することに特徴を有するものである。

電荷制御用染料は、本来トナーの帯電電荷の発生を活発にし、飽和帯電量の向上や帯電立ち上がり特性を良好に改善するものとして使用される。このため、摩擦帯電部材との摩擦帯電において電荷制御用染料はトナーの粒子表面に存在することが好ましいが、電荷制御用染料の多くが親水性で、結着樹脂との相溶性が必ずしも優れているとは言えないために、表面に存在する染料がある濃度以上になると、粒子表面での固定化が充分に行われない染料が増え、このためトナー同志、或いはキャリア粒子等の摩擦帯電部材との接触によって染料が脱着することがある。そして、このことは攪拌と摩擦効率に優れる球状のトナー粒子では一層顕著となる。

本発明においては、前記式(1)で表す真円度が0.95乃至1の略真球状トナーの表面染料濃度を $4 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ 以下にして、摩擦帯電時に脱着する染料を低減する。つまり、略真球状の粒子の有する良好な攪拌性と流動性によって、摩擦帯電部材との接触頻度を高めて、最低必要量の染料濃度で安定した摩擦帯電特性を得るものである。この際、染料濃度が余りに少なくなりすぎると逆に初期から所望の帯電量を得ることができず、 $1 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ 未満になると良好な画像が形成できない。また、上記範囲内の染料濃度を有していても、粒子の真円度が0.95より小さいと接触摩擦する頻度が低下して適性範囲までトナー帯電量を上昇させることができなくなって良好な現像を行うことができなくなる。

本発明において、表面染料濃度が前述した濃度範囲にあって、真円度が0.95乃至1の粒子が得られるならば製造方法に特に制限はないが、表面染料濃度が上記範囲よりも大きい略真球状のトナーを生成した後に表面染料濃度を上記範囲に調

塗することもできる。この場合、電荷制御用染料は溶解乃至分散させるが樹脂成分は溶解しない有機溶剤中に、前述した電図よりも大きい表面染料濃度を有する球状のトナー粒子を浸漬し、過剰に存在する表面の染料を洗い落とす方法が用いられる。この方法によれば、不要な染料を洗い落とすと同時に必要量の染料を粒子表面に均一且つ一様に固定化することができ、一層の高寿命化を図ることができる。また、懸濁塗合法によって本発明の球状トナーを得る場合、水中に油滴粒子を懸濁分散して重合するものであり、重合工程に油滴粒子表面に電荷制御用染料が偏在し易く、上述した有機溶剤中での浸漬処理は染料の固定化と同時にトナー粒子中の残留モノマー成分の除去を行うことができるためトナーの耐湿度性、耐久性をも向上することかできる。

尚、本明細書中でいう表面染料濃度はトナー100mgを精秤し、50mlのメタノールを加え、10分間ボールミルかけて攪拌して1日間放置した後、上澄み液濃度を吸光光度計によって測定し、

のビニル芳香族炭化水素、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、 o -、 m -、 p -クロロスチレン、 p -エチルスチレン、ジビニルベンゼンの単量体または2種以上の組み合わせを挙げることができ、更に前述した他の単量体としては以下のものが挙げることができる。

式、



式中、 R_1 は水素原子又は低級アルキル基
 R_2 は水素原子、炭素数12迄の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、或いはビニルエステル基である、

のアクリル系単量体、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、

ランベルト・ベール則より濃度を算出したものである。

(発明の好適態様)

以下に、トナーを懸濁塗合法によって直接的製造する場合の種々の配合材について説明する。重合して結着樹脂を構成する重合性の単量体としては、付加重合型の種々の単量体が使用される。

このような単量体の適当な例としては、ビニル芳香族単量体、アクリル単量体、ビニルエステル単量体、ビニルエーテル系単量体、ジオレフィン系単量体、モノオレフィン系単量体等である。

ビニル芳香族単量体としては、

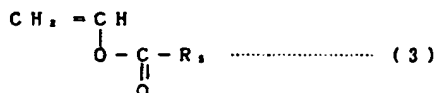
式、



式中、 R_1 は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子であり、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、或いはビニル基である、

γ -ヒドロキシアクリル酸プロピル、 α -ヒドロキシアクリル酸ブチル、 β -ヒドロキシメタクリル酸エチル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジメタクリル酸エステル等。

式、



式中、 R_1 は水素原子又は低級アルキル基である、

のビニルエステル、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等。

式、



式中、 R_2 は炭素数12迄の1価炭化水素基である、

のビニルエーテル、例えば、ビニル- n -ブチル

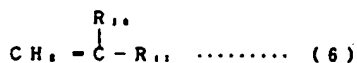
エーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキサシルエーテル等。

式、



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 の各々は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子である、
のジオレフィン類、特にブタジエン、イソブレン、クロロブレン類。

式、



式中、 R_{11} 、 R_{12} の各々は水素原子又は低級アルキル基である、
のモノオレフィン類、特にエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1等。
を挙げることができる。
これらのモノマーは一量又は二量以上を使用す

ることが出来るが、定口性（見地）からはモノマーの主体がスチレン、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる部より選ばれた少なくとも1量を使用することが好ましい。

また、トナーの帯電特性をより安定にするために、帯電制御用の帯電性を有するモノマーを用いることも出来る。アニオン性基を有するものとしては、加水マレイン酸、クロトン酸、テトラヒドロ加水マレイン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられ、カチオン性基を含有する口口体としては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-アミノエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシプロピル、トリメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。これらのアニオン性又はカチオン性基含有口口体を使用する場合、上記の口合性口口体に対して、乃至口口%組成含有するとよい。

上述する口合性の口口体中に含有させる着色剤としては、下記に例示するこの分野で採用される公知の顔料や染料（以下、口に着色顔料と呼ぶ）が採用できる。

黒色顔料

カーボンブラック、アセチレンブラック、ランブブラック、アニリンブラック。

白色顔料

白鉛、亜鉛白、カドミウムイエロー、白色酸化鉄、ミネラルファーストイエロー、ニッケルチタニイエロー、ネーブルスイエロー、チフトールイエロー-S、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエロー-G、キノリンイエローレーキ、パーマネンエロー-NGG、タートラジンレーキ。

橙色顔料

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジCTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGK。

赤色顔料

ベンガラ、カドミウムレッド、茜丹、硫化水銀カドミウム、パーマネントオレンジ4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッドカルシウム系、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B。

紫色顔料

マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ。

青色顔料

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、銅金口フタロヒシニンブルー、フタロシアニンブルー部分還元化合物、ファーストスカイブルー、インダンスエンブルーBC。

緑色顔料

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイ

エローグリーンG。

白色顔料

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、酸化亜鉛、
体質顔料

バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、
ホウソウカーボン、タルク、アルミホワイト。

これらの着色顔料は、前述した重合性単量体100重量部に対して、0.1乃至50重量部、特に1乃至20重量部が好ましく使用される。

また、トナーに磁性を付与するために磁性材料顔料を配合することもできる。

磁性材料顔料としては、例えば四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、酸化鉄亜鉛(ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム($\text{Y}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$)、酸化カドミウム($\text{Cd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$)、酸化鉄銅(CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛(PbFe_2O_7)、酸化鉄ネオジム(NdFe_2O_7)、酸化鉄バリウム(BaFe_2O_7)、酸化鉄マグネシウム(MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン(MnFe_2O_4)、酸化鉄ランタン(LaFe_2O_7)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が知られて

いるが、本発明においてもこれら公知の磁性材料の微粉末の任意のものを用いることができる。これらの磁性材料顔料は前述した重合性単量体100重量部に対して1乃至200重量部、特に5乃至100重量部配合することが好ましい。

また、上記の重合性単量体に配合する電荷制御用染料としては、この分野で使用されるそれ自体公知の電荷制御用染料、例えば、オイルブラック、スピロンブラック等の油溶性染料、ナフテン酸、サリチル酸、オクチル酸、高級脂肪酸、樹脂酸等のマンガン、鉄、コバルト、鉛、亜鉛、セリウム、カルシウム、ニッケル等の金属塩である金属石鹸等、或いは含金属錯塩アゾ染料、ビリジジン化合物、アルキルサリチル酸の金属キレートを用いることができる。これらのうち、結着樹脂との固定化に優れる点で含金属錯塩アゾ染料が用いられ、特にこれらのうちアルコール可溶性のものが好ましく使用される。これらの電荷制御用染料は前述した重合性単量体に対して、0.1重量%以上、特に重厚性単量体100重量部当たり、0.1乃至3重量部程度配合することが好ましい。配合量が0.1重量%より少ないと後で説明するトナー粒子の有機溶剤中での浸漬処理においてトナー表面の染料濃度を低下しすぎてしまう。

本発明においては、前述した着色剤、電荷制御用染料の他に、この分野で使用されるそれ自体公知の各種配合剤を配合することができる。

例えば、オフセット防止剤としての低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、パラフィンワックス等の各種ワックス、炭素数4以上のオレフィン系重合体、脂肪酸アミド、シリコンオイル等を、重合性単量体100重量部当たり、0.1乃至10重量部を含有することができる。

また、電荷制御用染料以外に電荷を制御する目的で、電荷制御用樹脂を配合することもできる。この場合、電荷制御用樹脂は前述した極性基を有する単量体を構成成分とする樹脂成分であって、極性基を有する単量体の単独重合体か極性基を有する単量体と他の付加重合型の単量体との共重合体を溶液乃至塊状重合によって前もって合成して

おいたものを用いる。これらの電荷制御用樹脂は重合性単量体100重量部当たり0.1乃至10重量部程度使用するとよい。

上記重合性単量体に各種配合剤が混合された重合性組成物を水相投入して懸濁分散する際の分散安定剤としては、それ自体公知の懸濁重合に使用する分散安定剤が使用できるが、粒子の安定性と重合後の電合体粒子からの除去が容易ある点から無機分散剤が好ましく、特に、難水溶性無機塩微粉末が使用される。具体的には硫酸カルシウム、リン酸三カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、シリカ等をあげることができる。分散剤の使用量は水100重量部に対して、0.001乃至10重量部、特に0.005乃至5重量部程度使用するのが好ましい。

重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、過酸

化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物等の油溶性の開始剤が使用される。その他にγ線、加速電子線のようなイオン化放射線や各種増感剤との組み合わせも使用される。

反応条件としては、適宜選択できるが、分散油滴を生成する攪拌速度としては、一般に3000乃至200000rpm、特に5000乃至15000rpmが好ましく、懸濁油滴の粒子サイズが、5μm乃至11μm、特に7μm乃至10μmに調節するように攪拌する。また、アゾ化合物、過酸化物等の重合開始剤の配合量は、所屬触媒適量でよく、一般に仕込み単量体当たり0.1乃至10重量%の量で用いるのがよい。そして、重合開始温度及び時間は、公知のそれとよく一般に40乃至100℃の温度で1時間乃至50時間の重合で充分である。尚、反応系の攪拌は、全体として均質な反応が生ずるような緩和な攪拌でよく、又酸素による重合抑制を防止するために、反応系を窒素等の不活性ガスで置換して重合を行ってもよい。反応後の重合生成物を濾過によって固液分

離して取り出し、水洗、希酸処理等を行ってトナー粒子を得る。前述したように本発明のトナーは上記説明した懸濁重合法によれば、効率良く短時間に製造することができるが、前述した真円度と表面染料濃度を有するトナーが所得できるのである、如何なる方法によって製造してもよい。例えば、スチレン-アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の結着樹脂と着色剤、電荷制御用染料及びトルエン等の有機溶剤中に溶解乃至分散し噴霧造粒する所謂スプレードライ法によって生成することができる。そして、トナー粒子は真円度が前述した範囲にあり、体積基準のメジアン径 D_{50} が5乃至11μm、好ましくは7乃至10μm範囲にあり、更に粒子径の分散度をあらわす D_{90}/D_{10} が1.2乃至1.6の範囲とないように調整する。そして、トナーが上記粒度特性を有することによって、トナー粒子の流動性と攪拌性が良好となって帯電特性が良好になるとともに、トナー画像も極めて解像度が高く、キレのある画像となる。

トナーの有機溶剤中での浸漬処理

トナーの染料濃度を調整するための有機溶剤中でのトナー粒子の浸漬・攪拌操作において、使用する有機溶剤としては電荷制御用染料は溶解乃至分散するが結着樹脂は溶解しないものであり、具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブタノール、tert-ブタノール、ヘキサノール、オクタノール等のアルコール類、n-ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、2,2'-ジメチルブタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭素、ジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、アセトニトリル、ホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド等を挙げることができ、一種或いは二種以上が混合して使用される。これら有機溶剤中に所定濃度以上の表面染料濃度を有するトナー粒子を浸

漬し、攪拌しつつ、表面の不要な染料を洗い落としながら表面染料濃度が 1×10^{-2} 乃至 4×10^{-2} g/g、特に 1.5×10^{-2} 乃至 3×10^{-2} g/gとなるようにする。この時、表面電荷制御用染料が粒子表面を覆った状態に分散されるので、摩擦帯電に有効に働く染料濃度を、極少量に抑えることができる。

攪拌速度としては、一般に30乃至100rpmの緩やかな攪拌操作でよく、処理時間としては0.01乃至60時間程度でよい。

この後、トナーを溶剤中から取り出し、乾燥して最終トナーとする。

本発明の真円度が0.95乃至1の範囲にあり、表面染料濃度が 1×10^{-2} 至 4×10^{-2} g/gの球状トナーは疎水性シリカ、アルミナ等の金属酸化物微粒子やポリスチレンやPMMA等の樹脂微粒子と混合してトナー組成物として使用してもよい。

磁性キャリア

本発明のトナーを磁性キャリアと混合して二成分現像剤として使用する場合は、この分野で使用さ

れるそれ自体公知の磁性キャリアが使用できるが、一般にソフトな磁気ブラシが形成できるフェライト粒子が好ましく使用され、粒子表面に高抵抗樹脂被覆層を施したフェライト粒子が好ましく使用される。

フェライト粒子としては、球状のものが好ましく、その粒径が20乃至150 μm 、特に50乃至120 μm の範囲にあることが望ましい。

フェライトとしては、酸化鉄亜鉛(ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム($\text{Y}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$)、酸化カドミウム($\text{Cd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$)、酸化鉄銅(CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛(PbFe_2O_7)、酸化鉄ネオジウム(NdFe_2O_7)、酸化鉄バリウム(BaFe_2O_7)、酸化鉄マグネシウム(MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン(MnFe_2O_4)、酸化鉄ランタン(LaFe_2O_7)等の一種或いは二種以上からなる組成の磁気フェライト粒子が使用されており、特にCu、Zn、Mg、Mn及びNiからなる群より選ばれた金属成分の一種、好適には二種以上を含有するソフトフェライト、例えば銅-亜鉛-マグネシウムフェライトが使用される。

表面コーティングするためのコーティング樹脂としては、シリコン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、オレフィン樹脂、フェノール樹脂等の一種または二種以上が使用される。

そして、本発明のトナーは上記磁性キャリアとトナー濃度が2乃至10%、特に3乃至8%となるように調整して現像剤とする。

以下、本発明を実施例及び比較例を用いて説明する。

(実施例1)

スチレン	80重量部
メタクリル酸-2-エチルヘキシル	
	20重量部
グラフト化カーボンブラック	5重量部
含クロム錯塩アゾ染料スピロンブラックTRH (保土谷化学社製、商品名)	1重量部
ジビニルベンゼン	0.5重量部
ADVN	2重量部
上記混合物を重合性組成物とし、分散安定剤と	

どなく、常に鮮明な画像が得られた。また、磁性キャリアや現像器内の染料による汚染は殆ど無かった。

結果を表-1及び表-2に記載する。

(実施例2)

電荷制御用染料であるスピロンブラックTRHの添加量を0.3重量部にして、他は実施例1と同一の方法によって重合を行い、メタノール中での洗浄操作は行わず、塩酸洗浄、水洗後乾燥させてトナーを得た。得られたトナーの表面染料濃度は $2.5 \times 10^{-3} \text{g/g}$ で、体積基準のメジアン径が10.2 μm 、分散度(D_{90}/D_{10})が1.46、真円度が0.99であった。更に実施例1と同様にして耐刷試験を行ったところ、2万枚においても画質、帯電量の変化が少なく適正レベルであった。また、磁性キャリアや現像器内の染料による汚染は殆どなかった。

結果を表-1に記載する。

(実施例3)

電荷制御用染料として、アルキルサリチル酸の

してリン酸三カルシウム0.086%とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.005%を含む水480重量部中に投入し、TKホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて11500rpmで10分間懸濁させ、窒素雰囲気下80℃で10時間重合させて重合体粒子を含む懸濁液を得た。得られた粒子をコールターカウンターにて測定したところ体積基準のメジアン径が9.8 μm 、 D_{90}/D_{10} で表される分散度が1.47であった。また、画像解析装置によって算出した真円度は0.98であった。そしてこの粒子を塩酸で洗浄して付着残存するリン酸三カルシウムを溶解除去した後、水洗して、更に400重量部のメタノール中にて3分間浸漬攪拌し、濾過後乾燥させた。このトナーの表面染料濃度を測定したところ $2.6 \times 10^{-3} \text{g/g}$ であった。このトナーとフェライトキャリアを用いたトナー濃度3%で現像剤を作成し、複写機DC-111C(三田工業製)によって、常温・常温下と高温・高温下で耐刷テストを行ったところ2万枚を通じて画質、帯電量の変化が殆

亜鉛錯塩であるボントロンE-84 (オリエン化学社製、商品名) を1重量部使用し、他は実施例1と同様にしてトナーを作成した。得られたトナーの表面染料濃度は $2.9 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ で、体積基準のメジアン径が $8.9 \mu\text{m}$ 、分散度 (D_{90}/D_{10}) が1.52、真円度が0.99であった。更に実施例1と同様にして耐刷試験を行ったところ、2万枚においても画質、帯電量の変化が少なく適正レベルであった。また、磁性キャリアや現像器内の染料による汚染は殆どなかった。

結果を表-1及び表-2に記載する。

(実施例4)

電荷制御用染料として、ナフトエ酸のクロム錯塩染料、ボントロンE-82 (オリエン化学社製、商品名) を1.5重量部使用し、他は実施例1と同様にしてトナーを作成した。得られたトナーの表面染料濃度は $3.1 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ で、体積基準のメジアン径は $11.5 \mu\text{m}$ 、分散度 (D_{90}/D_{10}) は1.55、真円度が0.96であった。更に実施例1と同様にして耐刷試験を行ったところ、2万枚においても画質、帯電量の変化が少なく適正レベルであ

ろ、2万枚においても画質、帯電量の変化が少なく適正レベルであった。また、磁性キャリアや現像器内の染料による汚染は殆どなかった。

結果を表-1及び表-2に記載する。

(実施例5)

スチレン-アクリル共重合体 100重量部
グラフト化カーボンブラック 8重量部
電荷制御用染料としての含クロム錯塩アゾ染料
ボントロンS-34 (オリエン化学社製、商品名) 1重量部
低分子量ポリプロピレン、ビスコール550P (三洋化成社製、商品名) 0.5重量部
をトルエン中に溶解分散させて樹脂溶液を作成し、スプレードライ法によって噴霧造粒してトナーを作成した。得られたトナーの表面染料濃度は $1.9 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ であり、体積基準のメジアン径が $7.1 \mu\text{m}$ 、分散度 (D_{90}/D_{10}) は1.51、真円度が0.96であった。更に実施例1と同様にして耐刷試験を行ったところ、2万枚においても画質、帯電量の変化が少なく適正レベルであ

た。また、磁性キャリアや現像器内の染料による汚染は殆どなかった。

結果を表-1及び表-2に記載する。

(比較例1)

スチレン-アクリル共重合体 100重量部
グラフト化カーボンブラック 8重量部
電荷制御用染料としての含クロム錯塩アゾ染料
ボントロンS-34 (オリエン化学社製、商品名) 1.5重量部
低分子量ポリプロピレン、ビスコール550P (三洋化成社製、商品名) 0.5重量部
をヘンシェルミキサーで混合し、二軸押し出し機によって熔融混練した後、混練物を冷却し、粉碎、分級を行って体積基準のメジアン径が $9.5 \mu\text{m}$ で分散度 (D_{90}/D_{10}) が1.45、真円度が0.79のトナーを作成した。得られたトナーを実施例1と同様にしてメタノール中に浸漬攪拌し、表面染料濃度が $2.3 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ となるように調整した。そして、実施例と同様にして耐刷試験を行ったところ、磁性キャリアや現像器内の染料による汚染は殆ど無かったものの、画像ガブリや解像度の低下が認められ、トナー飛散を発生した。

(比較例2)

実施例1において、メタノール中での浸漬攪拌処理を行うことなくトナーを得た。このトナーの表面染料濃度は $4.3 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ で、体積基準のメジアン径は $9.8 \mu\text{m}$ で、分散度 (D_{90}/D_{10}) は1.45で、真円度が0.98であった。そして、実施例1と同様にして耐刷試験を行ったところ、複写作業の進行とともに画像ガブリを発生した。また、磁性キャリア表面は染料の付着が顕著で、高温・高湿度下ではトナー飛散の発生も認められた。

(比較例3)

実施例1において、メタノール中での浸漬攪拌処理を過剰に行って、表面染料濃度が $0.8 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ のトナーを作成した。このトナーは体積基準のメジアン径が $9.8 \mu\text{m}$ で、分散度 (D_{90}/D_{10}) が1.48で、真円度が0.98であ

った。そして、実施例1と同様にして耐腐試験を行
ったところ、初等作具の進行とともに腐蝕ガブ
リと腐蝕凹底の低下が認められた。結果を表-1
及び表-2に記述する。

(以下、空白)

表-1 (20℃、60%)

	実施1	実施2	実施3	実施4	実施5	比較1	比較2	比較3
表面換算凹底 ($\times 10^{-3} g/g$)	2.6	2.5	2.9	3.1	1.9	2.3	4.3	0.8
真円度	0.98	0.99	0.99	0.96	0.96	0.79	0.98	0.98
体積基準の平均径 (μm)	9.8	10.2	8.9	11.5	7.1	9.5	9.8	9.8
粒径の分散度 D_{90}/D_{10}	1.47	1.46	1.52	1.55	1.51	1.45	1.45	1.46
溶液中での振動洗浄処理	有	無	有	有	無	有	無	有
初期	凹底凹度	1.47	1.41	1.43	1.39	1.42	1.43	1.44
	カブリ凹度	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.005	0.003
	腐蝕度 (本/mm)	5.6	5.6	6.3	5.6	5.6	4.5	5.6
	トナー凹度	無	無	無	無	無	やや有	やや有
	トナー電圧 ($\mu c/g$)	-27.5	-25.9	-28.5	-29.2	-23.5	-12.5	-26.5
経過する後	凹底凹度	1.49	1.43	1.42	1.38	1.45	1.35	1.33
	カブリ凹度	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.010	0.009
	腐蝕度 (本/mm)	5.6	5.6	6.3	5.0	5.0	4.0	4.5
	トナー凹度	無	無	無	無	無	有	やや有
	トナー電圧 ($\mu c/g$)	-26.5	-24.5	-27.2	-29.8	-21.3	-10.8	-15.8

表-2 (35℃、85%)

	実施1	実施2	実施3	実施4	実施5	比較1	比較2	比較3
表面塗料濃度 ($\times 10^{-2} g/g$)	2.6	2.5	2.9	3.1	1.9	2.3	4.3	0.8
真円度	0.98	0.99	0.99	0.96	0.96	0.79	0.98	0.98
体積基準の平均径 (μm)	9.8	10.2	8.9	11.5	7.1	9.5	9.8	9.8
粒径の分散度 D_{90}/D_{10}	1.47	1.46	1.52	1.55	1.51	1.45	1.45	1.46
溶液中での脱粒洗浄処理	有	無	有	有	無	有	無	有
初期	凹陥深度	1.46	1.40	1.40	1.38	1.41	1.42	1.35
	カブリ深度	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.007	0.006
	磨損度 (本/mm)	5.6	5.6	6.3	5.0	5.0	4.0	4.5
	トナー飛散	無	無	無	無	無	有	有
	トナー帯電量 ($\mu c/g$)	-25.6	-24.5	-27.2	-27.9	-21.5	-11.3	-23.2
初期 之後	凹陥深度	1.44	1.41	1.39	1.32	1.35	1.29	1.23
	カブリ深度	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	0.016	0.013
	磨損度 (本/mm)	5.6	5.0	5.6	5.0	5.0	4.0	4.0
	トナー飛散	無	無	無	無	無	有	有
	トナー帯電量 ($\mu c/g$)	-24.9	-23.5	-26.1	-26.5	-19.8	-9.8	-11.9

表-1及び表-2から明らかなように、本発明のトナーは帯電量の変動が少なく、現像性を安定しているために、露過・露下及び露過・露下においても凹陥深度、磨損度が低く、カブリの発生のない良好凹陥が得られることが分る。また、比較例のトナーを用いた場合に比べて、キャリア等の記録部材や現像器内を汚染することが少なくなる。更に、有粉溶液中で脱粒洗浄処理を施したものは、耐久性、耐環境性がより良好となることが分る。

(発明の効果)

本発明によれば、トナーの粒子形態と表面塗料濃度を特定範囲に調整することにより、電荷制御用塗料の脱落を防止し、帯電安定性を向上することができ、帯電性、耐久性、環境安定性、現像性に優れたトナーが得られ、高品質凹陥を形成することが可能となる。

特許出願人 三田工業株式会社